

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/17934 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 29/149,
B01J 23/80

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08195

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2000 (22.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 42 895.6 8. September 1999 (08.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUBER, Sylvia
[DE/DE]; Jungenheimer Strasse 12g, 64673 Zwingenberg
(DE). SPRAGUE, Michael, Jolyon [GB/DE]; Lachner
Str. 3, 68161 Mannheim (DE). BREITSCHIEDL, Boris
[DE/DE]; Trifelsring 61a, 67117 Limburgerhof (DE).
WULFF-DÖRING, Joachim [DE/DE]; Hanns-Fay-Str.
4, 67227 Frankenthal (DE). HESSE, Michael [DE/DE];

Weinbietstr. 10, 67549 Worms (DE). PINKOS, Rolf
[DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE).
LIANG, Shélue [CN/DE]; Rhein-Haardt-Bahn-Str.
2, 67071 Ludwigshafen (DE). KUMBERGER, Otto
[DE/DE]; Rennershöfstr. 18, 68163 Mannheim (DE).
WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Str. 5d, 67227
Frankenthal (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR HYDROGENATING CARBONYL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON CARBONYLVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for hydrogenating an organic compound which has at least one carbonyl group. According to said method, the organic compound is brought into contact with a shaped body in the presence of hydrogen, said shaped body being produced according to a method in which: (i) an oxidic material containing copper oxide, zinc oxide and aluminium oxide is prepared; (ii) powder-form metallic copper or powder-form cement or a mixture thereof is added to said oxidic material; and (iii) the mixture resulting from (ii) is moulded into a shaped body.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Hydrierung einer mindestens eine Carbonylgruppe aufweisenden organischen Verbindung, bei dem die organische Verbindung in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Formkörper in Kontakt gebracht wird, der herstellbar ist gemäß einem Verfahren, in dem (i) ein oxidisches Material, umfassend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bereitgestellt wird, (ii) dem oxidischen Material pulverförmiges metallisches Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemische davon zugegeben wird, und (iii) das aus (ii) resultierende Gemisch zu einem Formkörper verformt wird.

WO 01/17934 A1

This Page Blank (uspto)

Katalysator und Verfahren zur Hydrierung von Carbonylverbindungen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von organischen Verbindungen, die mindestens eine Carbonylgruppe aufweisen, unter
10 Verwendung eines Katalysators, der sich unter anderem dadurch auszeichnet, daß bei seiner Herstellung Kupferpulver oder Zement zugegeben werden. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung den Katalysator an sich sowie ganz allgemein die Verwendung von Kupfer- oder Zementpulver bei der Herstellung von Katalysatoren mit hoher Selektivität und gleichzeitig hoher Stabilität.

15

Die katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen wie beispielsweise Carbonsäuren oder Carbonsäureestern nimmt in den Produktionssträngen der chemischen Grundstoffindustrie eine bedeutende Stellung ein.

20 Die katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen wie z. B. Carbonsäureestern wird in technischen Verfahren fast ausschließlich in Festbettreaktoren durchgeführt. Als Festbettkatalysatoren werden, neben Katalysatoren vom Raney-Typ, vor allem geträgerte Katalysatoren, beispielsweise Kupfer-, Nickel- oder Edelmetall-Katalysatoren verwendet.

25

Die US 3,923,694 beschreibt beispielsweise einen Katalysator vom Typ Kupferoxid / Zinkoxid / Aluminiumoxid. Der Nachteil dieses Katalysators besteht darin, daß er während der Reaktion mechanisch nicht ausreichend stabil ist und daher relativ schnell zerfällt. Daraus resultiert ein Aktivitätsverlust und ein Aufbau von

Differenzdruck über den Reaktor durch die zerfallenden Katalysator-Formkörper. In der Folge muß die Anlage vorzeitig abgestellt werden.

Die DE 198 09 418.3 beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer Carbonylverbindung in Gegenwart eines Katalysators, der einen Träger, der vornehmlich Titandioxid enthält, und als Aktivkomponente Kupfer oder ein Gemisch aus Kupfer mit mindestens einem der Metalle, ausgewählt aus der Gruppe Zink, Aluminium, Cer, einem Edelmetall und einem Metall der VIII. Nebengruppe, umfaßt, wobei die Kupferoberfläche maximal $10 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. Bevorzugte Trägermaterialien sind Mischungen aus Titandioxid mit Aluminiumoxid oder Zirkonoxid oder Aluminiumoxid und Zirkonoxid. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Katalysatormaterial unter Zusatz von metallischem Kupferpulver verformt.

Die DE-A 195 05 347 beschreibt ganz allgemein ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatortabletten mit hoher mechanischer Festigkeit, wobei dem zu tablettierenden Material ein Metallpulver oder ein Pulver einer Metall-Legierung zugegeben wird. Unter anderem wird als Metallpulver Aluminiumpulver oder Kupferpulver zugegeben. Bei der Zugabe von Aluminiumpulver wird bei einem Kupferoxid / Zinkoxid / Aluminiumoxid-Katalysator allerdings ein Formkörper erhalten, der eine schlechtere Seitendruckfestigkeit aufweist, als ein Formkörper, der ohne Zusatz von Aluminiumpulver hergestellt wurde, und der erfindungsgemäße Formkörper zeigte bei seiner Verwendung als Katalysator eine schlechtere Konvertierungsaktivität als Katalysatoren, die ohne Zusatz von Aluminiumpulver hergestellt wurden. Ebenfalls offenbart ist dort ein Hydrierkatalysator aus NiO , ZrO_2 , MoO_3 und CuO , dem bei der Herstellung unter anderem Cu-Pulver zugemischt wurde. Über die Selektivität oder die Aktivität sind in dieser Schrift jedoch keine Angaben gemacht.

Die DD 256 515 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Synthesegas, wobei Katalysatoren auf der Basis von Cu / Al / Zn eingesetzt werden, die durch gemeinsame Vermahlung und Verpillung mit metallischem Kupferpulver gewonnen werden. Das Hauptaugenmerk liegt bei dem beschriebenen Verfahren auf der Herstellung von Gemischen aus C₁- bis C₅-Alkoholen, wobei eine Verfahrensführung gewählt wird, in dem der Reaktionsreaktor im oberen Schichtdrittel einen Katalysator enthält, der einen höheren Anteil an Kupferpulver aufweist, und im unteren Drittel einen Katalysator enthält, der einen geringeren Anteil an Kupferpulver aufweist.

10

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren und einen Katalysator bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen und Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Carbonylverbindungen sowie Katalysatoren bereitzustellen, wobei die Katalysatoren sowohl hohe mechanische Stabilität als auch hohe Hydrieraktivität aufweisen.

15

Es wurde gefunden, daß eine Ausführungsform der Tablettierung, bei der einem getrockneten oxidischen Material, das Trägermaterial und Aktivkomponente aufweist und Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid umfaßt, metallisches Kupferpulver oder Zementpulver oder ein Gemisch davon beigemischt wird, sowohl zu hohen Aktivitäten und Selektivitäten sowie zu einer hohen Stabilität des Formkörpers, der als Katalysator eingesetzt wird, führt.

20

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung einer mindestens eine Carbonylgruppe aufweisenden organischen Verbindung, bei dem die organische Verbindung in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Formkörper in Kontakt gebracht wird, der herstellbar ist gemäß einem Verfahren, in dem

25

- (i) ein oxidisches Material, umfassend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bereitgestellt wird,
- (ii) dem oxidischen Material pulverförmiges metallisches Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon zugegeben wird, und
- 5 (iii) das aus (ii) resultierende Gemisch zu einem Formkörper verformt wird.

In bevorzugten Ausführungsformen werden die erfindungsgemäßen Formkörper als Voll-, Tränk-, Schalen- und Fällkatalysatoren eingesetzt.

- 10 Als Trägermaterial wird im erfindungsgemäßen Katalysator bevorzugt ein Gemisch aus Aluminiumoxid, Zinkoxid und gegebenenfalls Zink-Aluminium-Spinell eingesetzt. Hinsichtlich der Herstellung des Trägermaterials existieren keine besonderen Beschränkungen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wäßrige Lösung, die Zinknitrat und
- 15 Aluminiumnitrat enthält, mit Soda zur Reaktion gebracht und die entstehende Suspension filtriert und getrocknet, besonders bevorzugt in einem weiteren Schritt noch calciniert.

- Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator zeichnet sich
- 20 dadurch aus, daß die Aktivkomponente Kupfer und die Aktivkomponente Zink auf das verwendete Trägermaterial aufgebracht wird, wobei bzgl. der Aufbringungsmethode keinerlei Beschränkungen existieren.

Insbesondere kommen folgende Aufbringungsmethoden in Betracht:

25

- A) Aufbringung eine Kupfersalzlösung und einer Zinksalzlösung oder einer Lösung, enthaltend Kupfer- und Zinksalz, in einer oder mehreren Tränkstufen auf den vorgefertigten Träger. Der Träger wird im Anschluß an die Trängung getrocknet und gegebenenfalls calciniert.

- 5 A1) Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der der Träger entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.
- 10 A2) Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und gegebenenfalls zu calcinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn der Träger mit einer größeren Kupfermenge und/oder einer größeren Zinkmenge beaufschlagt werden soll.
- 15 A3) Bevorzugt wird das anorganische Trägermaterial bei der Tränkung als vorgeformte Masse eingesetzt, beispielsweise als Pulver, Kugeln, Stränge oder Tabletten. Besonders bevorzugt wird der Einsatz als Pulver.
- 20 B) Fällung einer Kupfersalzlösung und einer Zinksalzlösung oder einer Lösung, enthaltend Kupfer- und Zinksalz, auf den vorgefertigten Träger. Dieser liegt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform als Pulver in einer wäßrigen Suspension vor.
- 25 B1) In einer Ausführungsform (I) wird eine Kupfersalzlösung und eine Zinksalzlösung oder eine Lösung, enthaltend Kupfer- und Zinksalz, bevorzugt mit Sodalösung, gefällt. Als Vorlage wird eine wäßrige Suspension des Trägermaterials verwendet.
- 30 B2) In einer weiteren Ausführungsform (II) kann der Fällkatalysator in einem Mehr-Stufen-Prozeß hergestellt werden. Dabei wird in einer ersten Stufe ein Pulver gemäß den Angaben aus A3) hergestellt und getrocknet. Dieses Pulver wird in eine wäßrige Suspension überführt

und als Vorlage äquivalent zu der in Ausführungsform (I) beschriebenen Verfahrensführung eingesetzt.

5 Ausgefällte Niederschläge, die aus A) oder B) resultieren, werden in üblicher Weise
 filtriert und vorzugsweise alkalifrei gewaschen, wie dies beispielsweise in der DE
 198 09 418.3 beschrieben ist.

 Sowohl die Endprodukte aus A) als auch die aus B) werden bei Temperaturen von
 50 bis 150 °C, vorzugsweise bei 120 °C getrocknet und im Anschluß ggf.
10 vorzugsweise 2 Stunden bei im allgemeinen 200 bis 600 °C, insbesondere bei 300
 bis 500 °C calciniert.

 Als Ausgangssubstanzen für A) und/oder B) können prinzipiell alle in den bei der
 Aufbringung verwendeten Lösungsmitteln löslichen Cu(I) und/oder Cu(II)-Salze,
15 wie beispielsweise Nitrate, Carbonate, Acetate, Oxalate oder Ammonium-
 Komplexe, und analoge Zinksalze verwendet werden. Besonders bevorzugt für
 Verfahren gemäß A) und B) wird Kupfernitrat eingesetzt.

 In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das oben beschriebene getrocknete und
20 gegebenenfalls calcinierte Pulver bevorzugt zu Tabletten, Ringen, Ringtabletten,
 Extrudaten, Wabenkörpern oder ähnlichen Formkörpern verarbeitet. Hierfür sind
 sämtliche aus dem Stand der Technik geeigneten Verfahren denkbar.

 Die Zusammensetzung des oxidischen Material ist im allgemeinen so beschaffen,
25 daß der Anteil an Kupferoxid im Bereich von 40 bis 90 Gew.-%, der Anteil an
 Zinkoxid im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% und der Anteil an Aluminiumoxid im
 Bereich bis zu 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe
 der oben genannten oxidischen Bestandteile, liegt, wobei diese drei Oxide
 zusammen mindestens 80 Gew.-% des oxidischen Materials nach Calcinierung

darstellen, wobei Zement nicht dem oxidischen Material in obigem Sinne zugerechnet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein
5 Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das oxidische Material

- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von $60 \leq x \leq 80$, vorzugsweise $65 \leq x \leq 75$ Gew.-%,
- (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von $15 \leq y \leq 35$, vorzugsweise $20 \leq y$
10 ≤ 30 Gew.-% und
- (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von $2 \leq z \leq 20$, bevorzugt $3 \leq z \leq 7$ Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach
Calcinierung, wobei gilt: $80 \leq x + y + z \leq 100$, insbesondere $95 \leq x + y + z \leq 100$,
15 wobei Zement nicht dem oxidischen Material im obigen Sinne zugerechnet wird,
umfaßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Katalysatoren
zeichnen sich dadurch aus, daß als Additiv vor der Formgebung dem oxidischen
20 Material pulverförmiges Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemisch
davon zugesetzt wird.

Im allgemeinen wird dem oxidischen Material pulverförmiges Kupfer oder
pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%,
25 bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von
5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials,
enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das pulverförmige metallische Kupfer oder der pulverförmige Zement oder das Gemisch davon in einem Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.

Die Korngröße des Kupferpulvers oder des Zementpulvers liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 300 µm.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Kupferpulver und Zementpulver mit einer Korngrößenverteilung verwendet, bei der mindestens 45%, bevorzugt mindestens 70%, besonders bevorzugt mindestens 90% der Kupfer- oder Zementpartikel Korngrößen im Bereich 10 bis 100 µm besitzen.

15

Die Korngrößen werden mit einem Partikelgrößenmeßgerät vom Typ „HELOS 12KA/LA“ der Firma SYMPATEC bestimmt. Das SYMPATEC HELOS-System basiert auf dem optischen Prinzip der Laserbeugung zur schnellen Analyse von Partikelgrößenverteilungen in Suspensionen, Emulsionen, Aerosolen und Sprays.

Das Meßsystem HELOS besteht aus einer optischen Anordnung, bei der Laser, Strahlaufweiter, Meßstelle, Sammellinse und Multielement-Fotodetektor nacheinander in der optischen Achse angeordnet sind. Die im Strahlengang nachgeordnete Sammellinse bündelt die durch die Partikel entstehenden Fraunhoferschen Beugungsspektren und bildet sie auf den im Brennpunkt zentrisch angeordneten Multielement-Fotodetektor ab. In Abhängigkeit von der vorliegenden Partikelgrößenverteilung entsteht eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung, deren Energiedichte mit der Entfernung vom Zentrum abnimmt und deren Verlauf von der Anzahl und der Größe der im Meßvolumen erfaßten Partikel bestimmt wird. Mit dem aus 31 halbkreisförmigen Ringen

bestehenden Multielement-Detektor wird die Intensitätsverteilung aufgenommen, in spannungsproportionale Werte umgeformt, in einem nachgeschalteten Rechner zwischengespeichert und zur weiteren Auswertung übernommen. Aus den gemessenen Intensitäten läßt sich durch Lösen eines linearen Gleichungssystems
5 die zugehörige Partikelgrößenverteilung errechnen.

Die Oberfläche des Kupferpulvers oder Zementpulvers, bestimmt nach der BET-Methode, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 20 m²/g, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 10 m²/g, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,5
10 m²/g.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Korngröße des pulverförmigen Kupfers und des pulverförmigen Zements im Bereich von 0,1 bis
15 1000 µm und die BET-Oberfläche im Bereich 0,01 bis 20 m²/g liegt.

Als Zement wird vorzugsweise ein Tonerdezement eingesetzt. Besonders bevorzugt besteht der Tonerdezement im wesentlichen aus Aluminiumoxid und Calciumoxid, und besonders bevorzugt besteht er aus ungefähr 75 bis 85 Gew.-%
20 Aluminiumoxid und ungefähr 15 bis 25 Gew.-% Calciumoxid. Ferner kann ein Zement auf Basis Magnesiumoxid/Aluminiumoxid, Calciumoxid/Siliciumoxid und Calciumoxid/Aluminiumoxid/Eisenoxid verwendet werden

Insbesondere kann das oxidische Material in einem Anteil von höchstens 10
25 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, mindestens eine weitere Komponente aufweisen, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und Pt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem oxidischen Material vor dem Verformen zum Formkörper zusätzlich zu dem Kupferpulver oder dem Zementpulver oder dem Gemisch davon Graphit
5 zugesetzt. Vorzugsweise wird soviel Graphit zugegeben, daß die Verformung zu einem Formkörper besser durchgeführt werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform werden 0,5 bis 5 Gew.-% Graphit, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben. Dabei ist es gleichgültig, ob Graphit dem oxidischen Material vor oder nach oder gleichzeitig mit dem
10 Kupferpulver oder dem Zementpulver oder dem Gemisch davon zugesetzt wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet, ist, daß dem oxidischen Material oder dem aus (ii) resultierendem Gemisch Graphit in einem Anteil im Bereich von 0,5
15 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher auch einen Formkörper, umfassend

20 ein oxidisches Material, das

- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von $60 \leq x \leq 80$, vorzugsweise $65 \leq x \leq 75$ Gew.-%,
- (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von $15 \leq y \leq 35$, vorzugsweise $20 \leq y \leq 30$ Gew.-% und
- 25 (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von $2 \leq z \leq 20$, bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei gilt: $80 \leq x + y + z \leq 100$, insbesondere $95 \leq x + y + z \leq 100$ umfaßt,

metallisches Kupferpulver oder Zementpulver oder ein Gemisch davon mit einem
5 Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, und

Graphit mit einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials,

wobei die Summe der Anteile aus oxidischem Material, metallischem
10 Kupferpulver oder Zementpulver oder einem Gemisch davon und Graphit mindestens 95 Gew.-% des Formkörpers ergeben.

Nach Zugabe des Kupferpulvers oder des Zementpulvers oder des Gemischs davon und gegebenenfalls Graphit zu dem oxidischen Material wird der im
15 Anschluß an die Verformung erhaltene Formkörper gegebenenfalls mindestens einmal calciniert über eine Zeit von im allgemeinen 0,5 bis 10 h, bevorzugt 0,5 bis 2 Stunden. Die Temperatur bei diesem mindestens einen Calcinierschritt liegt im allgemeinen im Bereich von 200 bis 600 °C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 500 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 400 °C.

20

Im Falle der Formgebung mit Zementpulver kann es vorteilhaft sein, den vor der Calcinierung erhaltenen Formkörper mit Wasser zu befeuchten und anschließend zu trocknen.

25 Bei Einsatz als Katalysator in der oxidischen Form wird der Formkörper vor Beschickung mit der Hydrierlösung mit reduzierenden Gasen, beispielsweise Wasserstoff, vorzugsweise Wasserstoff-Inertgasgemischen, insbesondere Wasserstoff/Stickstoffgemischen bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 500 °C,

bevorzugt im Bereich von 150 bis 350 °C und insbesondere im Bereich von 180 bis 200 °C vorreduziert. Bevorzugt wird dabei ein Gemisch mit einem Wasserstoffanteil im Bereich von 1 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Vol.-% verwendet.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße Formkörper vor dem Einsatz als Katalysator in an sich bekannter Weise durch Behandlung mit reduzierenden Medien aktiviert. Das Aktivieren erfolgt entweder vorab in einem Reduktionsofen oder nach dem Einbau im Reaktor. Ist der Katalysator vorab im
10 Reduktionsofen aktiviert worden, wird er in den Reaktor eingebaut und direkt unter Wasserstoffdruck mit der Hydrierlösung beschickt.

Bevorzugtes Einsatzgebiet der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper ist die Hydrierung von Carbonylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen im Festbett. Andere Ausführungsformen wie
15 beispielsweise die Wirbelreaktion mit in auf- und abwirbelnder Bewegung befindlichem Katalysatormaterial ist jedoch ebenfalls möglich. Die Hydrierung kann in der Gasphase oder in der Flüssigphase durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Hydrierung in flüssiger Phase durchgeführt, beispielsweise in Riesel- oder
20 Sumpffahrweise.

Bei Arbeiten in Rieselfahrweise läßt man das flüssige, die zu hydrierende Carbonylverbindung enthaltende Edukt in dem Reaktor, der unter Wasserstoffdruck steht, über das in diesem angeordnete Katalysatorbett rieseln, wobei sich auf dem
25 Katalysator ein dünner Flüssigkeitsfilm ausbildet. Dagegen wird beim Arbeiten in Sumpffahrweise Wasserstoffgas in den mit der flüssigen Reaktionsmischung gefluteten Reaktor eingeleitet, wobei der Wasserstoff das Katalysatorbett in aufsteigenden Gasperlen passiert.

In einer Ausführungsform wird die zu hydrierende Lösung im geraden Durchgang über die Katalysatorschüttung gepumpt. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Teil des Produkts nach Durchgang durch den Reaktor als Produktstrom kontinuierlich abgezogen und ggf. durch einen
5 zweiten Reaktor, wie oben definiert, geleitet. Der andere Teil des Produkts wird zusammen mit frischem, die Carbonylverbindung enthaltendem Edukt dem Reaktor erneut zugeführt. Diese Verfahrensweise wird im folgenden als Kreislauffahrweise bezeichnet.

- 10 Wird als Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Rieselfahrweise gewählt, ist hierbei die Kreislauffahrweise bevorzugt. Weiter bevorzugt wird in Kreislauffahrweise unter Verwendung eines Haupt- und Nachreaktors gearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Hydrierung von Carbonylverbindungen wie z. B. Aldehyden und Ketonen, Carbonsäuren, Carbonsäureestern oder
15 Carbonsäureanhydriden zu den entsprechenden Alkoholen, wobei aliphatische und cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte Carbonylverbindungen bevorzugt sind. Bei aromatischen Carbonylverbindungen kann es zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte durch Hydrierung des aromatischen Kerns kommen. Die
20 Carbonylverbindungen können weitere funktionelle Gruppen wie Hydroxy- oder Aminogruppen tragen. Ungesättigte Carbonylverbindungen werden in der Regel zu den entsprechenden gesättigten Alkoholen hydriert. Der Begriff "Carbonylverbindungen", wie er im Rahmen der Erfindung verwendet wird, umfaßt alle Verbindungen, die eine C=O-Gruppe aufweisen, einschließlich Carbonsäuren und
25 deren Derivaten. Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr als zwei Carbonylverbindungen gemeinsam hydriert werden. Ferner kann auch die einzelne, zu hydrierende Carbonylverbindung mehr als eine Carbonylgruppe enthalten.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrierung aliphatischer Aldehyde, Hydroxyaldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Anhydride, Lactone und Zucker eingesetzt.

- 5 Bevorzugte aliphatische Aldehyde sind verzweigte und unverzweigte gesättigte und/oder ungesättigte aliphatische C₂-C₃₀-Aldehyde, wie sie beispielsweise durch Oxosynthese aus linearen oder verzweigten Olefinen mit interner oder terminaler Doppelbindung erhältlich sind. Ferner können auch oligomere Verbindungen, die auch mehr als 30 Carbonylgruppen enthalten, hydriert werden.

10

Als Beispiel für aliphatische Aldehyde sind zu nennen:

- Formaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Valeraldehyd, 2-Methylbutyraldehyd, 3-Methylbutyraldehyd (Isovaleraldehyd), 2,2-Dimethylpropionaldehyd (Pivalinaldehyd), Capronaldehyd, 2-Methylvaleraldehyd, 3-Methyl-
15 valeraldehyd, 4-Methylvaleraldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, 2,2-Dimethylbutyraldehyd, 3,3-Dimethylbutyraldehyd, Caprylaldehyd, Caprinaldehyd, Glutardialdehyd.

- Neben den genannten kurzkettigen Aldehyden sind insbesondere auch langkettige
20 aliphatische Aldehyde geeignet, wie sie beispielsweise durch Oxosynthese aus linearen α -Olefinen erhalten werden können.

Besonders bevorzugt sind Enalisierungsprodukte, wie z. B. 2-Ethylhexenal, 2-Methylpentenal, 2,4-Diethyloctenal oder 2,4-Dimethylheptenal.

25

- Bevorzugte Hydroxyaldehyde sind C₃-C₁₂-Hydroxyaldehyde, wie sie beispielsweise durch Aldolreaktion aus aliphatischen und cycloaliphatischen Aldehyden und Ketonen mit sich selbst oder Formaldehyd zugänglich sind. Beispiele sind 3-Hydroxypropanal, Dimethylolethanal, Trimethylolethanal (Pentaerythritol), 3-
30 Hydroxybutanal (Acetaldol), 3-Hydroxy-2-ethylhexanal (Butylaldol), 3-Hydroxy-2-methylpentanal (Propienaldol), 2-Methylolpropanal, 2,2-Dimethylolpropanal, 3-

Hydroxy-2-methylbutanal, 3-Hydroxypentanal, 2-Methylolbutanal, 2,2-Dimethylolbutanal, Hydroxypivalinaldehyd. Besonders bevorzugt sind Hydroxypivalinaldehyd (HPA) und Dimethylolbutanal (DMB).

- 5 Bevorzugte Ketone sind Aceton, Butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Cyclohexanon, Isophoron, Methylisobutylketon, Mesityloxid, Acetophenon, Propiophenon, Benzophenon, Benzalaceton, Dibenzalaceton, Benzalacetophenon, 2,3-Butandion, 2,4-Pentandion, 2,5-Hexandion und Methylvinylketon.
- 10 Darüber hinaus können Carbonsäuren und Derivate davon, vorzugsweise solche mit 1-20 C-Atomen umgesetzt werden. Insbesondere sind die folgenden zu nennen:

- Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Trimethylelessigsäure ("Pivalinsäure"), Capronsäure,
- 15 Önanthsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Phenylelessigsäure, o-Toluylsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, o-Chlorbenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, o-Nitrobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure,
- 20 Anthranilsäure, p-Aminobenzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure;

- Carbonsäureester, wie z. B. die C₁-C₁₀-Alkylester der oben genannten Carbonsäuren,
- 25 insbesondere Methylformiat, Essigester, Buttersäurebutylester, Phthalsäure-, Isophthalsäure-, Terephthalsäure-, Adipinsäure-, Maleinsäuredialkylester wie z. B. die Dimethylester dieser Säuren, (Meth)acrylsäuremethylester, Butyrolacton, Caprolacton und Polycarbonsäureester, wie z. B. Polyacryl- und Polymethacrylsäureester und deren Copolymere und Polyester, wie z. B. Polymethyl-
- 30 methacrylat, Terephthalsäureester und andere technische Kunststoffe, wobei hier

insbesondere Hydrogenolysen, also die Umsetzung von Estern zu den entsprechenden Säuren und Alkoholen, durchgeführt werden;

Fette;

5

Carbonsäureanhydride, wie z. B. die Anhydride der oben genannten Carbonsäuren, insbesondere Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid;

10 Carbonsäureamide, wie z. B. Formamid, Acetamid, Propionamid, Stearamid, Terephthalsäureamid.

Ferner können auch Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder Aminosäuren, wie z. B. Glycin, Alanin, Prolin und Arginin, und

15 Peptide umgesetzt werden.

Als besonders bevorzugte organische Verbindungen werden gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren, Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride oder Lactone oder Gemische aus zwei oder mehr davon hydriert.

20

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die organische Verbindung eine Carbonsäure, ein Carbonsäureester, ein Carbonsäureanhydrid oder ein Lacton ist.

25 Beispiele dieser Verbindungen sind unter anderem Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure, 2-Cyclododecylpropionsäure, die Ester der vorgenannten Säuren wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester. Weitere Beispiele sind γ -Butyrolacton und Caprolacton.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die organische Verbindung Adipinsäure oder ein Adipinsäureester ist.

5

Die zu hydrierende Carbonylverbindung kann dem Hydrierungsreaktor allein oder als Gemisch mit dem Produkt der Hydrierungsreaktion zugeführt werden, wobei dies in unverdünnter Form oder unter Verwendung von zusätzlichem Lösungsmittel geschehen kann. Als zusätzliches Lösungsmittel eignen sich insbesondere Wasser,
10 Alkohole wie Methanol, Ethanol und der Alkohol, der unter den Reaktionsbedingungen entsteht. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, THF und NMP, besonders bevorzugt ist Wasser.

Die Hydrierung sowohl in Sumpf- als auch in Rieselfahrweise, wobei jeweils
15 bevorzugt in Kreislauffahrweise gearbeitet wird, führt man im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 350 °C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 300 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 270 °C und einem Druck im Bereich von 3 bis 350 bar, bevorzugt im Bereich von 5 bis 330 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 300 bar durch.

20

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren in Verfahren zur Herstellung von Hexandiol und/oder Caprolacton eingesetzt, wie sie in DE 196 07 954, DE 196 07 955, DE 196 47 348 und DE 196 47 349 beschrieben sind.

25

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden hohe Umsätze und Selektivitäten erzielt. Gleichzeitig weisen die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine hohe chemische

und mechanische Stabilität auf. Von besonderer Bedeutung ist hierbei das vorteilhafte Abriebsverhalten, das sich in niedrigen Abriebswerten äußert.

5 Ganz allgemein betrifft die vorliegende Erfindung daher die Verwendung von pulverförmigem metallischem Kupfer oder von pulverförmigem Zement oder eines Gemisches davon als Zusatz bei der Herstellung eines Katalysators zur Erhöhung sowohl der mechanischen Stabilität als auch der Aktivität und der Selektivität des Katalysators.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verwendung, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Katalysator als Aktivkomponente Kupfer umfaßt.

15 Die mechanische Stabilität von Festkörperkatalysatoren und speziell der erfindungsgemäßen Katalysatoren wird beschrieben durch die Parameter Abrieb und Seitendruckfestigkeit.

20 Die Seitendruckfestigkeit wurde im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bestimmt mit einem Gerät des Typs „Z 2.5/T 919“ der Firma Zwick (Ulm), der Abrieb nach ASTM Designation D 4058-81. Sowohl bei den reduzierten als auch bei den gebrauchten Katalysatoren wurden die Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um eine Re-Oxidation der Katalysatoren zu vermeiden.

In den folgende Beispielen soll die Erfindung näher beschrieben werden.

25

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung des Katalysators 1**Herstellung des Trägers**

- 5 Zu 649 g einer gut gerührten wäßrigen Lösung von Zinknitrat mit einem Zink-Gehalt von 14,5 Gew.-% wurden 450 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben und das Gemisch mit Wasser auf ein Volumen von 1,25 l gebracht, um das Aluminiumsalz in Lösung zu bringen (Lösung A). In einem separaten Gefäß wurden 474 g wasserfreies Soda in Wasser gelöst und die Lösung auf 2 l mit Wasser aufgefüllt.
- 10 (Lösung B).

- Lösung A und Lösung B wurden auf 50 °C erhitzt und über getrennte Leitungen in ein Fällgefäß, das eine auf 50 °C erhitzte, gut gerührte Lösung von 20 g NaHCO_3 in 350 ml Wasser enthielt, geleitet. Hierbei wurde durch entsprechende
- 15 Einstellung der Zufuhrgeschwindigkeiten der Lösungen A und B der pH-Wert innerhalb von ca. 3 Minuten auf 6,8 gebracht. Unter Konstanthaltung des pH-Wertes bei 6,8 und der Temperatur bei 50 °C wurde die gesamte Lösung A mit Soda zur Reaktion gebracht. Die so gebildete Suspension wurde anschließend 3 Stunden lang nachgerührt, wobei der pH-Wert durch gelegentliche Zugabe von
- 20 verdünnter Salpetersäure bei 6,8 gehalten wurde. Die Suspension wurde filtriert und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis der Nitratgehalt des Waschwassers < 10 ppm betrug. Der Filterkuchen wurde 16 h lang bei 120 °C getrocknet und anschließend 1 h lang bei 425 °C calciniert.

25 **Herstellung des Katalysators**

Ein Gemisch aus 432 g einer salpetersauren Kupfernitratlösung mit einem Kupfergehalt von 15,5 Gew.-% und 95 g einer salpetersauren Zinknitratlösung mit

einem Zink-Gehalt von 14,5 Gew.-% wurde mit Wasser auf 500 ml verdünnt und auf 70 °C erwärmt. Unter Rühren wurden 25,1 g des oben beschriebenen pulverförmigen calcinierten Trägers während ca. 5 Minuten langsam zugegeben und die so erhaltene milchige Suspension 15 Minuten lang gerührt (Suspension C).

5

In einem separaten Gefäß wurden 474 g wasserfreies Soda in Wasser gelöst und die Lösung auf 2 l mit Wasser aufgefüllt und auf 70 °C erhitzt (Lösung D). Suspension C und Lösung D wurden über getrennte Leitungen in ein Fällgefäß, das mit einem Rührer versehen war und 350 ml auf 70 °C erhitztes Wasser
10 enthielt, geleitet. Hierbei wurde durch entsprechende Einstellung der Zufuhrgeschwindigkeiten der Suspension C und Lösung D der pH-Wert auf 7,4 gebracht.

Unter Konstanthaltung des pH-Wertes bei 7,4 und der Temperatur bei 70 °C
15 wurde die gesamte Suspension C mit Soda zur Reaktion gebracht. Die so gebildete Suspension wurde anschließend 2 Stunden lang nachgerührt, wobei der pH-Wert durch gelegentliche Zugabe von verdünnter Salpetersäure bzw. Sodalösung D bei 7,4 gehalten wurde. Die Suspension wurde filtriert und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis der Nitratgehalt des Waschwassers
20 < 10 ppm betrug.

Der Filterkuchen wurde 16 h lang bei 120 °C getrocknet und anschließend 1 h lang bei 430 °C calciniert. Das so erhaltene braunschwarze Katalysatorpulver wurde mit 1,5 Gew.-% Graphit und 5 Gew.-% Kupferpulver (Typ FFL Nr. 10914
25 der Norddeutschen Affinerie mit einer BET-Oberfläche von 0,23 m²/g und einer Partikelgrößenverteilung, bei der 92% der Partikel im Größenbereich 10 bis 100 µm liegen) gemischt und zu Tabletten von 3 mm Durchmesser und 3 mm Höhe verpreßt. Die Tabletten wurden schließlich 1 h lang bei 330 °C calciniert.

Der so hergestellte Katalysator hat die chemische Zusammensetzung 66 % CuO / 24 % ZnO / 5 % Al₂O₃ / 5 % Cu. Die Seitendruckfestigkeit und der Abrieb im oxidischen und reduzierten Zustand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5 **Beispiel 2: Hydrierung von Adipinsäuredimethylester an Katalysator 1**

Adipinsäuredimethylester wurde kontinuierlich in Rieselfahrweise mit Rückführung (Verhältnis Zulauf/Rückführung = 10/1) bei einer Belastung von 0,5 kg/(l*h), einem Druck von 240 bar und Reaktionstemperaturen von 200 °C bzw. 10 220 °C in einem senkrechten Rohrreaktor, der mit 200 ml Katalysator 1 gefüllt war, hydriert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 14 Tage. GC-analytisch wurden im Reaktorausstrag bei 200 °C bzw. 220°C Esterumsätze von 99 % bzw. 100 %, Hexandiol-Anteile von 57 % bzw. 62 % und Methanol-Gehalte von 30 % bzw. 31 % detektiert. Nach Ausbau war der Katalysator noch voll erhalten und 15 wies eine hohe mechanische Stabilität auf. Seitendruckfestigkeit und Abrieb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind nochmals in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 3: Herstellung von Katalysator 2

20

Die Herstellung von Katalysator 2 erfolgte analog der von Katalysator 1 in Beispiel 1, jedoch wurden 10 % Kupferpulver der Firma Schlenck vom Typ Unicoat 2845 mit einer BET-Oberfläche von 2,34 m²/g und einer Partikelgrößenverteilung, bei der 77% der Partikel im Größenbereich 10 bis 100 25 µm liegen, zugesetzt und die Tabletten bei 400 °C calciniert.

Der so hergestellte Katalysator hat die chemische Zusammensetzung 63 % CuO / 22 % ZnO / 5 % Al₂O₃ / 10 % Cu. Die Seitendruckfestigkeit und der Abrieb im oxidischen und reduzierten Zustand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5 **Beispiel 4: Hydrierung von Adipinsäuredimethylester an Katalysator 2**

Adipinsäuredimethylester wurde kontinuierlich in Rieselfahrweise mit Rückführung (Verhältnis Zulauf / Rückführung = 10/1) bei einer Belastung von 0,5 kg/(l*h), einem Druck von 240 bar und Reaktionstemperaturen von 200 °C bzw.
10 220 °C in einem senkrechten Rohrreaktor, der mit 200 ml Katalysator 2 gefüllt war, hydriert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 14 Tage. GC-analytisch wurden im Reaktorausstrag bei 200 °C bzw. 220 °C Esterumsätze von jeweils 98 %, Hexandiol-Anteile von 55 % bzw. 59 % und Methanol-Gehalte von 26 % bzw.
15 28 % detektiert. Nach Ausbau war der Katalysator noch voll erhalten und wies eine hohe mechanische Stabilität auf. Seitendruckfestigkeit und Abrieb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind nochmals in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 5:

20

Die Herstellung von Katalysator 3 erfolgte analog der von Katalysator 2 in Beispiel 3, jedoch wurden 5 % Secarzement Typ 80 der Fa. Lafarge mit einer BET-Oberfläche von 7,5 m²/g und einer Partikelgrößenverteilung, bei der 49% der Partikel im Größenbereich 10 bis 100 µm liegen, zugesetzt. Die Tabletten wurden
25 6 h lang befeuchtet, an der Luft getrocknet und anschließend 2 h bei 400°C calciniert.

Der so hergestellte Katalysator hat die chemische Zusammensetzung 66 % CuO / 24 % ZnO / 5 % Al₂O₃ / 5 % Zement. Die Seitendruckfestigkeit und der Abrieb im oxidischen und reduzierten Zustand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5 **Beispiel 6: Hydrierung von Adipinsäuredimethylester an Katalysator 3**

Adipinsäuredimethylester wurde kontinuierlich in Rieselfahrweise mit Rückführung (Verhältnis Zulauf / Rückführung = 10/1) bei einer Belastung von 0,5 kg/(l*h), einem Druck von 240 bar und Reaktionstemperaturen von 200 °C
10 bzw. 220 °C in einem senkrechten Rohrreaktor, der mit 200 ml Katalysator 3 gefüllt war, hydriert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 14 Tage. GC-analytisch wurde im Reaktorausstrag bei 200 °C bzw. 220 °C Esterumsätze von 94 % bzw. 97 %, Hexandiol-Anteile von 50 % bzw. 57 % und Methanol-Gehalte von 26 % bzw. 28 % detektiert. Nach Ausbau war der Katalysator noch voll erhalten und wies
15 eine hohe mechanische Stabilität auf. Seitendruckfestigkeit und Abrieb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind nochmals in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 7: Herstellung eines Vergleichskatalysators

20

Es wurde der Katalysator aus Beispiel 1 aus US 3 923 694 exakt nachgestellt. Der so hergestellte Katalysator hatte die chemische Zusammensetzung 70 % CuO / 25 % ZnO / 5 % Al₂O₃. Die Seitendruckfestigkeit und der Abrieb im oxidischen und reduzierten Zustand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

25

Beispiel 8: Hydrierung von Adipinsäuredimethylester am Vergleichskatalysator

Adipinsäuredimethylester wurde kontinuierlich in Rieselfahrweise mit Rückführung (Verhältnis Zulauf / Rückführung = 10/1) bei einer Belastung von 0,5 kg/(l*h), einem Druck von 240 bar und Reaktionstemperaturen von 200 °C bzw. 220 °C in einem senkrechten Rohrreaktor, der mit 200 ml des Vergleichskatalysators gefüllt war, hydriert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 14 Tage. GC-analytisch wurde im Reaktorausstrag bei 200 °C bzw. 220 °C Esterumsätze von 92% bzw. 96%, Hexandiol-Anteile von 48 % bzw. 58 % und Methanol-Gehalte von 25 % bzw. 28 % detektiert. Nach Ausbau war der Katalysator zwar noch voll erhalten, die mechanische Stabilität hatte aber deutlich nachgelassen. Seitendruckfestigkeit und Abrieb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

15

Tabelle 1

Katalysator	Seitendruckfestigkeit (oxidisch) / kg	Abrieb (oxidisch) / Gew.-%	Seitendruckfestigkeit (reduziert) / kg	Abrieb (reduziert) / Gew.-%	Seitendruckfestigkeit (nach Ausbau) / kg	Abrieb (nach Ausbau) / Gew.-%
Katalysator 1	5,5	3,2	3,9	1,2	4,3	1,8
Katalysator 2	18,2	1,5	6,7	2,0	2,0	3,9
Katalysator 3	6,3	2,3	3,9	3,5	4,0	1,2
Vergleichskatalysator	12,1	0,4	4,8	12,3	3,8	94,5

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren 1 bis 3 im reduzierten Zustand und nach Ausbau eine deutlich höhere mechanische Stabilität, insbesondere wesentlich geringere Abriebswerte, zeigen als der Vergleichskatalysator.

5

Die Daten in der folgenden Tabelle 2 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren signifikant höhere Hydrieraktivitäten, d. h. höhere Umsätze an Adipinsäuredimethylester bei 200 °C bzw. 220 °C aufweisen als der Vergleichskatalysator, sowie auch tendenziell höherer Wertproduktselektivitäten, d. h. Gehalte an den Zielprodukten Hexandiol und Methanol im Austrag.

10

Tabelle 2

Katalysator	Reaktionstemperatur / °C	Umsatz Adipinsäuredimethylester / %	Hexandiolgehalt im Austrag / %	Methanolgehalt im Austrag / %
Katalysator 1	200	99	57	30
	220	100	62	31
Katalysator 2	200	98	55	26
	220	98	59	28
Katalysator 3	200	94	50	26
	220	97	57	28
Vergleichskatalysator	200	92	48	25
	220	96	58	28

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung einer mindestens eine Carbonylgruppe aufweisenden organischen Verbindung, bei dem die organische Verbindung in
10 Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Formkörper in Kontakt gebracht wird, der herstellbar ist gemäß einem Verfahren, in dem
- (i) ein oxidisches Material, umfassend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bereitgestellt wird,
 - (ii) dem oxidischen Material pulverförmiges metallisches Kupfer oder
15 pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon zugegeben wird, und
 - (iii) das aus (ii) resultierende Gemisch zu einem Formkörper verformt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische
20 Material
- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von $60 \leq x \leq 80$, vorzugsweise $65 \leq x \leq 75$ Gew.-%,
 - (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von $15 \leq y \leq 35$, vorzugsweise $20 \leq y \leq 30$ Gew.-% und
 - 25 (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von $2 \leq z \leq 20$, bevorzugt $3 \leq z \leq 7$ Gew.-%,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei gilt: $80 \leq x + y + z \leq 100$, insbesondere $95 \leq x + y + z$

≤ 100, wobei Zement nicht dem oxidischen Material im obigen Sinne zugerechnet wird, umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das
5 pulverförmige metallische Kupfer oder der pulverförmige Zement oder das
Gemisch davon in einem Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen
auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Korngröße des pulverförmigen Kupfers und des pulverförmigen
Zements im Bereich von 0,1 bis 1000 µm liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
15 dem oxidischen Material oder dem aus (ii) resultierendem Gemisch Graphit
in einem Anteil im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
20 die organische Verbindung eine Carbonsäure, ein Carbonsäureester, ein
Carbonsäureanhydrid oder ein Lacton ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische
Verbindung Adipinsäure oder ein Adipinsäureester ist.
- 25 8. Formkörper, umfassend
ein oxidisches Material, das

- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von $60 \leq x \leq 80$,
vorzugsweise $65 \leq x \leq 75$ Gew.-%,
- (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von $15 \leq y$
 ≤ 35 , vorzugsweise $20 \leq y \leq 30$ Gew.-% und
- 5 (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von $2 \leq z \leq 20$,
bevorzugt $3 \leq z \leq 7$ Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach
Calcinierung, wobei gilt: $80 \leq x + y + z \leq 100$, insbesondere $95 \leq x + y + z$
 ≤ 100 umfaßt,

- 10 metallisches Kupferpulver oder Zementpulver oder ein Gemisch davon mit
einem Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht des oxidischen Materials, und

Graphit mit einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht des oxidischen Materials,

- 15 wobei die Summe der Anteile aus oxidischem Material, metallischem
Kupferpulver oder Zementpulver oder einem Gemisch davon und Graphit
mindestens 95 Gew.-% des Formkörpers ergeben.

9. Verwendung von pulverförmigem metallischem Kupfer oder von
20 pulverförmigem Zement oder eines Gemisches davon als Zusatz bei der
Herstellung eines Katalysators zur Erhöhung sowohl der mechanischen
Stabilität als auch der Aktivität und der Selektivität des Katalysators.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der
25 Katalysator als Aktivkomponente Kupfer umfaßt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C29/149 B01J23/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 281 112 A (MARKINA) 12 July 1972 (1972-07-12) example 6 page 2, line 125 -page 3, line 14	8,9
Y	---	1,6
X	FR 2 352 588 A (CATALYSE SOC PROD FRANCAIS) 23 December 1977 (1977-12-23) claim 1	8
X	EP 0 217 513 A (ICI PLC) 8 April 1987 (1987-04-08) table 1 page 3, line 12 - line 17	8
A	EP 0 296 734 A (ICI PLC) 28 December 1988 (1988-12-28) ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2000

Date of mailing of the international search report

03/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08195

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 523 818 A (ENGELHARD CORP) 20 January 1993 (1993-01-20) claim 1	1,6
A	US 5 334 779 A (KUO YEONG-JEN) 2 August 1994 (1994-08-02)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1281112 A	12-07-1972	BE 747357 A DE 2012430 A FR 2086782 A	17-08-1970 07-10-1971 31-12-1971
FR 2352588 A	23-12-1977	BE 854657 A BR 7703474 A DE 2723520 A GB 1544356 A IT 1143666 B JP 1272719 C JP 52146792 A JP 59048141 B MX 5054 E NL 7705901 A US 4126581 A	16-11-1977 14-03-1978 15-12-1977 19-04-1979 22-10-1986 11-07-1985 06-12-1977 24-11-1984 08-03-1983 30-11-1977 21-11-1978
EP 0217513 A	08-04-1987	AT 46626 T AU 583940 B AU 6172886 A CA 1269360 A DE 3665819 D DK 410586 A IN 172330 A IN 172192 A JP 2049272 C JP 7077611 B JP 62053740 A NO 863476 A, B, NZ 217270 A US 4788175 A ZA 8606183 A	15-10-1989 11-05-1989 05-03-1987 22-05-1990 02-11-1989 01-03-1987 12-06-1993 01-05-1993 25-04-1996 23-08-1995 09-03-1987 02-03-1987 28-11-1989 29-11-1988 30-12-1987
EP 0296734 A	28-12-1988	DE 3863986 A DK 343188 A JP 1027645 A US 4863894 A	05-09-1991 23-12-1988 30-01-1989 05-09-1989
EP 0523818 A	20-01-1993	AT 99189 T AT 145890 T CA 2026275 A DE 69005581 D DE 69005581 T DE 69029331 D DE 69029331 T EP 0424069 A EP 0522669 A JP 3186349 A US 5155086 A US 5345005 A	15-01-1994 15-12-1996 18-04-1991 10-02-1994 07-07-1994 16-01-1997 12-06-1997 24-04-1991 13-01-1993 14-08-1991 13-10-1992 06-09-1994
US 5334779 A	02-08-1994	CA 2162731 A, C CN 1124933 A DE 69401816 D DE 69401816 T EP 0701479 A ES 2098149 T JP 8510686 T SG 47904 A	08-12-1994 19-06-1996 03-04-1997 12-06-1997 20-03-1996 16-04-1997 12-11-1996 17-04-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5334779 A		WO 9427721 A	08-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08195

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C29/149 B01J23/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 281 112 A (MARKINA) 12. Juli 1972 (1972-07-12) Beispiel 6 Seite 2, Zeile 125 - Seite 3, Zeile 14	8,9
Y	---	1,6
X	FR 2 352 588 A (CATALYSE SOC PROD FRANCAIS) 23. Dezember 1977 (1977-12-23) Anspruch 1	8
X	EP 0 217 513 A (ICI PLC) 8. April 1987 (1987-04-08) Tabelle 1 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 17	8
A	EP 0 296 734 A (ICI PLC) 28. Dezember 1988 (1988-12-28) ---	
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08195

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 523 818 A (ENGELHARD CORP) 20. Januar 1993 (1993-01-20) Anspruch 1	1,6
A	US 5 334 779 A (KUO YEONG-JEN) 2. August 1994 (1994-08-02)	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1281112 A	12-07-1972	BE 747357 A	17-08-1970
		DE 2012430 A	07-10-1971
		FR 2086782 A	31-12-1971
FR 2352588 A	23-12-1977	BE 854657 A	16-11-1977
		BR 7703474 A	14-03-1978
		DE 2723520 A	15-12-1977
		GB 1544356 A	19-04-1979
		IT 1143666 B	22-10-1986
		JP 1272719 C	11-07-1985
		JP 52146792 A	06-12-1977
		JP 59048141 B	24-11-1984
		MX 5054 E	08-03-1983
		NL 7705901 A	30-11-1977
		US 4126581 A	21-11-1978
EP 0217513 A	08-04-1987	AT 46626 T	15-10-1989
		AU 583940 B	11-05-1989
		AU 6172886 A	05-03-1987
		CA 1269360 A	22-05-1990
		DE 3665819 D	02-11-1989
		DK 410586 A	01-03-1987
		IN 172330 A	12-06-1993
		IN 172192 A	01-05-1993
		JP 2049272 C	25-04-1996
		JP 7077611 B	23-08-1995
		JP 62053740 A	09-03-1987
		NO 863476 A, B,	02-03-1987
		NZ 217270 A	28-11-1989
		US 4788175 A	29-11-1988
		ZA 8606183 A	30-12-1987
EP 0296734 A	28-12-1988	DE 3863986 A	05-09-1991
		DK 343188 A	23-12-1988
		JP 1027645 A	30-01-1989
		US 4863894 A	05-09-1989
EP 0523818 A	20-01-1993	AT 99189 T	15-01-1994
		AT 145890 T	15-12-1996
		CA 2026275 A	18-04-1991
		DE 69005581 D	10-02-1994
		DE 69005581 T	07-07-1994
		DE 69029331 D	16-01-1997
		DE 69029331 T	12-06-1997
		EP 0424069 A	24-04-1991
		EP 0522669 A	13-01-1993
		JP 3186349 A	14-08-1991
		US 5155086 A	13-10-1992
		US 5345005 A	06-09-1994
US 5334779 A	02-08-1994	CA 2162731 A, C	08-12-1994
		CN 1124933 A	19-06-1996
		DE 69401816 D	03-04-1997
		DE 69401816 T	12-06-1997
		EP 0701479 A	20-03-1996
		ES 2098149 T	16-04-1997
		JP 8510686 T	12-11-1996
		SG 47904 A	17-04-1998

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5334779 A		WO 9427721 A	08-12-1994

REPLACED BY
ART 34 AMDT**We claim:**

- 5 1. A process for the hydrogenation of an organic compound containing at least one carbonyl group, which comprises bringing the organic compound in the presence of hydrogen into contact with a shaped body which can be produced by a process in which
- 10 (i) an oxidic material comprising copper oxide, zinc oxide and aluminum oxide is made available,
- (ii) pulverulent metallic copper or pulverulent cement or a mixture thereof is added to the oxidic material, and
- 15 (iii) the mixture resulting from (ii) is shaped to form a shaped body.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the oxidic material comprises
- 20 (a) copper oxide in a proportion in the range $60 \leq x \leq 80\%$ by weight, preferably $65 \leq x \leq 75\%$ by weight,
- (b) zinc oxide in a proportion in the range $15 \leq y \leq 35\%$ by weight, preferably $20 \leq y \leq 30\%$ by weight, and
- 25 (c) aluminum oxide in a proportion in the range $2 \leq z \leq 20\%$ by weight, preferably $3 \leq z \leq 7\%$ by weight,
- in each case based on the total weight of the oxidic material after calcination, where $80 \leq x + y + z \leq 100$, in particular $95 \leq x + y + z \leq 100$, and cement is not included as part of the oxidic material in the above sense.
- 30 3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the pulverulent metallic copper or the pulverulent cement or the mixture thereof is added in an amount in

This Page Blank (uspto)

the range from 1 to 40% by weight, based on the total weight of the oxidic material.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the particle size of the pulverulent copper and of the pulverulent cement is in the range from 0.1 to 1000 μm .

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein graphite is added in an amount in the range from 0.5 to 5% by weight, based on the total weight of oxidic material, to the oxidic material or the mixture resulting from (ii).

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the organic compound is a carboxylic acid, a carboxylic ester, a carboxylic anhydride or a lactone.

7. A process as claimed in claim 6, wherein the organic compound is adipic acid or an ester of adipic acid.

8. A shaped body comprising an oxidic material comprising

(a) copper oxide in a proportion in the range $60 \leq x \leq 80\%$ by weight, preferably $65 \leq x \leq 75\%$ by weight,

(b) zinc oxide in a proportion in the range $15 \leq y \leq 35\%$ by weight, preferably $20 \leq y \leq 30\%$ by weight, and

(c) aluminum oxide in a proportion in the range $2 \leq z \leq 20\%$ by weight, preferably $3 \leq z \leq 7\%$ by weight,

in each case based on the total weight of the oxidic material after calcination, where $80 \leq x + y + z \leq 100$, in particular $95 \leq x + y + z \leq 100$,

metallic copper powder or cement powder or a mixture thereof in a proportion in the range from 1 to 40% by weight, based on the total weight of the oxidic material, and

This Page Blank (uspto)

graphite in a proportion of from 0.5 to 5% by weight, based on the total weight of the oxidic material,

- 5 where the sum of the proportions of oxidic material, metallic copper powder or cement powder or a mixture thereof and graphite makes up at least 95% by weight of the shaped body.
9. The use of pulverulent metallic copper or pulverulent cement or a mixture thereof as additive in the production of a catalyst for increasing both the mechanical stability and the activity and selectivity of the catalyst.
- 10 The use as claimed in claim 9, wherein the catalyst comprises copper as active component.

This Page Blank (uspto)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990226PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08195	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 08/09/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

This Page Blank (uspto)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C29/149 B01J23/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 281 112 A (MARKINA) 12. Juli 1972 (1972-07-12) Beispiel 6 Seite 2, Zeile 125 -Seite 3, Zeile 14	8,9
Y	---	1,6
X	FR 2 352 588 A (CATALYSE SOC PROD FRANCAIS) 23. Dezember 1977 (1977-12-23) Anspruch 1	8
X	EP 0 217 513 A (ICI PLC) 8. April 1987 (1987-04-08) Tabelle 1 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 17	8
A	EP 0 296 734 A (ICI PLC) 28. Dezember 1988 (1988-12-28) ---	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

This Page Blank (uspto)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 523 818 A (ENGELHARD CORP) 20. Januar 1993 (1993-01-20) Anspruch 1	1,6
A	US 5 334 779 A (KUO YEONG-JEN) 2. August 1994 (1994-08-02)	

Page Blank (uspto)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08195

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1281112	A	12-07-1972	BE 747357 A	17-08-1970
			DE 2012430 A	07-10-1971
			FR 2086782 A	31-12-1971
FR 2352588	A	23-12-1977	BE 854657 A	16-11-1977
			BR 7703474 A	14-03-1978
			DE 2723520 A	15-12-1977
			GB 1544356 A	19-04-1979
			IT 1143666 B	22-10-1986
			JP 1272719 C	11-07-1985
			JP 52146792 A	06-12-1977
			JP 59048141 B	24-11-1984
			MX 5054 E	08-03-1983
			NL 7705901 A	30-11-1977
			US 4126581 A	21-11-1978
EP 0217513	A	08-04-1987	AT 46626 T	15-10-1989
			AU 583940 B	11-05-1989
			AU 6172886 A	05-03-1987
			CA 1269360 A	22-05-1990
			DE 3665819 D	02-11-1989
			DK 410586 A	01-03-1987
			IN 172330 A	12-06-1993
			IN 172192 A	01-05-1993
			JP 2049272 C	25-04-1996
			JP 7077611 B	23-08-1995
			JP 62053740 A	09-03-1987
			NO 863476 A, B,	02-03-1987
			NZ 217270 A	28-11-1989
			US 4788175 A	29-11-1988
			ZA 8606183 A	30-12-1987
EP 0296734	A	28-12-1988	DE 3863986 A	05-09-1991
			DK 343188 A	23-12-1988
			JP 1027645 A	30-01-1989
			US 4863894 A	05-09-1989
EP 0523818	A	20-01-1993	AT 99189 T	15-01-1994
			AT 145890 T	15-12-1996
			CA 2026275 A	18-04-1991
			DE 69005581 D	10-02-1994
			DE 69005581 T	07-07-1994
			DE 69029331 D	16-01-1997
			DE 69029331 T	12-06-1997
			EP 0424069 A	24-04-1991
			EP 0522669 A	13-01-1993
			JP 3186349 A	14-08-1991
			US 5155086 A	13-10-1992
			US 5345005 A	06-09-1994
US 5334779	A	02-08-1994	CA 2162731 A, C	08-12-1994
			CN 1124933 A	19-06-1996
			DE 69401816 D	03-04-1997
			DE 69401816 T	12-06-1997
			EP 0701479 A	20-03-1996
			ES 2098149 T	16-04-1997
			JP 8510686 T	12-11-1996
			SG 47904 A	17-04-1998

This Page Blank (uspto)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5334779 A		WO 9427721 A	08-12-1994

Handwritten scribbles in the top left corner.

This Page Blank (uspto)